

CATION EXCHANGE MEMBRANE**Publication number:** JP60133031**Publication date:** 1985-07-16**Inventor:** NAKAHARA AKIHIKO; MIZUKI HITOMI**Applicant:** TOKUYAMA SODA KK**Classification:**

- international: B01J47/12; C08J5/22; C25B13/08; B01J47/00;
C08J5/20; C25B13/00; (IPC1-7): B01J47/12; C08J5/22;
C25B13/08

- european:**Application number:** JP19830238846 19831220**Priority number(s):** JP19830238846 19831220**Report a data error here****Abstract of JP60133031**

PURPOSE: To provide a perfluoro-based titled membrane suitable for electrolysis of alkali halide, constituted of, in the thickness direction, a layer in which both carboxylic acid and sulfonic acid groups exist, a second layer in which sulfonic acid group exists, and a third layer in which carboxylic acid group exists, in this order. **CONSTITUTION:** The objective membrane based on perfluoropolymer, constituted of the following three layers in this order in the thickness direction from anode side; (A) a layer in which both sulfonic acid and carboxylic acid groups exist with an exchange capacity totalling 0.5-1.5meq/g (on a dry resin basis) and the capacity of the sulfonic acid group (S) and that of the carboxylic acid one (C) satisfying the equation: $0.4 \leq S/(C+S) < 1$, 0.1-20 μ thick, (B) a second layer in which sulfonic acid group dominantly exists with an exchange capacity 0.5-1.2meq/g and 1-200 μ thick, and (C) a third layer in which carboxylic acid group dominantly exists with an exchange capacity 0.5-1.5meq/g and 1-100 μ thick. Preferably, this polymer is made into of crosslinked structure either by incorporating crosslinking agent in the polymerization or by chemical and/or physical means after the film-formation. This membrane can be manufactured by laminating, e.g. through hot-pressing, three films corresponding to the above three layers (A), (B), and (C), respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-133031

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月16日

C 08 J 5/22
B 01 J 47/12
C 25 B 13/08

1 0 1

7446-4F
7918-4G
6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 陽イオン交換膜

⑯ 特 願 昭58-238846

⑰ 出 願 昭58(1983)12月20日

⑱ 発 明 者 中 原 昭 彦 山口県熊毛郡熊毛町大字呼坂1100番地の373

⑲ 発 明 者 水 木 仁 美 徳山市大字徳山2295番地の2

⑳ 出 願 人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

陽イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

1. 厚み方向に実質的に三層で構成され、一方の表面にスルホン酸基とカルボン酸基とが共存する層、他方の表面にカルボン酸基が存在する層、および中間にスルホン酸基が存在する層よりなる含フッ素陽イオン交換膜
2. スルホン酸基とカルボン酸基とが共存する層の交換容量(合計)が0.5～1.5ミリ当量/グラム(乾燥樹脂)、カルボン酸基が存在する層の交換容量が0.5～1.5ミリ当量/グラム(乾燥樹脂)、およびスルホン酸基が存在する層の交換容量が0.5～1.2ミリ当量/グラム(乾燥樹脂)である特許請求の範囲第1項記載の陽イオン交換膜
3. スルホン酸基とカルボン酸基とが共存する層の厚みが0.1～20μ、カルボン酸基が存在する層の厚みが1～100μ、およびスルホ

ン酸基が存在する層の厚みが1～200μである特許請求の範囲第1項または第2項記載の陽イオン交換膜

4. スルホン酸基とカルボン酸基とが共存する層におけるスルホン酸基の交換容量(α)とカルボン酸基の交換容量(β)との割合が、次式

$$0.4 \leq \frac{\alpha}{\alpha + \beta} < 1$$

を満足する特許請求の範囲第1～3項いずれか記載の陽イオン交換膜

5. スルホン酸基とカルボン酸基とが共存する層を陽極側に向けて、ハロゲン化アルカリの電解用隔膜とする特許請求の範囲第1～4項いずれかに記載の陽イオン交換膜

3. 発明の詳細な説明

本発明は三層構造を有する改良された新規な含フッ素陽イオン交換膜に関する。さらに詳しくは、厚み方向に三層よりなり、一方の表面よりカルボン酸基とスルホン酸基が混合して存在する層、スルホン酸基が存在する層およびカル

ゲン酸基が存在する層の膜に構成された含フッ素陽イオン交換膜であり、特にハロゲン化アルカリの電解に好適な含フッ素陽イオン交換膜に関する。

含フッ素とりわけパーフルオロ系の陽イオン交換膜は耐薬品性、耐熱性を有しているため、ここ十数年来ハロゲン化アルカリの電解隔膜として開発研究が広く世界中でなされてきた。

その結果、ここ数年の膜性能の向上は著しく、苛性ソーダ（または塩素）を製造するのに必要な電気エネルギー（電力原単位）は水銀法および隔膜法のそれよりも既に低くなり、両法を併用苛性ソーダの製造プロセスとして確立されつつある。この技術進歩の中で含フッ素陽イオン交換膜も、如何にして低い電力原単位で苛性ソーダをつくるか、即ち如何にして電流効率をより向上させるか、如何にしてより低い電気抵抗の膜にするか、および如何にして電槽電圧をより低減するかを重点に改良がなされ提案されて来た。それ等のいくつかを例示すると、電流効率

を向上させるための改良としてイオン交換基を親水性の強いパーフルオロスルホン酸基からパーフルオロカルボン酸基に代替される弱酸性基を有する含フッ素陽イオン交換膜、電気抵抗を低減させるためにパーフルオロスルホン酸基を有する支持層と比較的高電気抵抗を有するパーフルオロカルボン酸基の薄層とを有する二層構造膜、さらには膜と気泡の付着を低減して気泡による電圧降下を減少させるために膜表面に凹凸をつけた膜、膜表面に無機物よりなる多孔層を付着させた膜など電力原単位を向上させるための提案は枚挙に遑がない。

しかしながら、次のような点で未だ不十分である。そのひとつは陽極液中に含まれる多価イオン等の不純物が膜に及ぼす悪影響である。即ちCa、Mg等のイオンが極微量存在すると、通電中に膜抵抗が増加さらには電流効率が経時的に低下することが知られている。このため、現在はキレート樹脂でこれ等のイオンは除去されている。さらに近年、硫酸イオンも陽極液中に

存在するとCa、Mg等と同じような膜の劣化をひき起すことが認められている。したがって、この悪影響を除くためにさらに陽極液の精製が必要となっている。また陽イオン交換膜食塩電解法において得られる苛性ソーダ中には理想的には食塩は含まれないはずであるが、現状の膜では陽極室から陰極室への食塩の拡散が避けられず苛性ソーダ中に数十～数百ppmの食塩が含まれているのが現状である。さらに高純度の苛性ソーダを製造するために食塩の拡散を現状以上に低減できる膜が求められている。かかる食塩の拡散は、電力原単位を究極的に低下させるために膜厚を薄くしようとすれば、益々増加することは言うまでもない。

これ等の不純物の影響を極力抑制できる新しい機能を有した膜の出現が求められている所以である。

本発明者らは電力原単位が向上された膜にさらに新しい機能、特に前記した不純物の影響が極めて低い性能を有する含フッ素陽イオン交換

膜について鋭意研究した。その結果、意外にも膜の陽極側にパーフルオロカルボン酸基とパーフルオロスルホン酸基とを共存させることによって、陽極液中の電解質および不純物の拡散を著しく低減でき、長期間に亘り安定した良好な電解が実施できることを見出し、新しい機能を有する膜として完成させ、本発明を提案するに至った。

即ち、本発明によれば、厚み方向に三層より構成され、一つの表面層にカルボン酸基、もう一つの表面層にカルボン酸基とスルホン酸基が混合して存在し、中間層にスルホン酸基が存在する含フッ素陽イオン交換膜であり、苛性ソーダの電力原単位を低くかつ不純物の影響が少い新しい機能を有した含フッ素陽イオン交換膜が提供される。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の含フッ素陽イオン交換膜は特にパーフルオロ系からなる高子（^分）を母体（基体）とするもので、該膜の厚み方向に三つの層からなり、

一表面から、スルホン酸基とカルボン酸基の混合層（以下、A層とも言う）、次にスルホン酸基よりなる中間層（以下、C層とも言う）、さらにカルボン酸基の層（以下、B層とも言う）の順の配列で基本的に構成される。勿論、上記の基本構成にさらに層を増やしても本発明の含フッ素陽イオン交換膜としての効果は達成されるが、必要以上に電気抵抗を増加する場合が多い。具体的に本発明の含フッ素陽イオン交換膜においては、A層に存在するカルボン酸基とスルホン酸基との交換容量の合計が0.5～1.5ミリ当量/グラム（乾燥樹脂）であり、それ等の存在割合が

$$0.2 \leq \frac{a}{c+a} < 1, \quad \text{好ましくは}$$

$$0.4 \leq \frac{a}{c+a} < 1 \quad (\text{式中 } a \text{ はカルボン酸基}$$

の交換容量、 b はスルホン酸基の交換容量を表わす。) の式を満足するものであればよい。これ等の陽イオン交換基が存在するA層の厚みは通常数 μ もあれば本発明の効果は充分達成される。さらに厚くしても期待した程の本発明の効

果は得られず、逆に電気抵抗の増大というデメリットを招くため、0.1 μ 以上で20 μ 以下好ましくは5 μ 以下の範囲の厚みであればよい。一般に層内にスルホン酸基の存在割合がカルボン酸基に較べ多い場合は、上記範囲内で若干厚めの層の方が本発明の効果が期待される。なお、スルホン酸基とカルボン酸基がA層に均一にあるいは表面から内部に向かってある勾配をもって存在しても、その交換容量が上記した範囲であれば、本発明の効果は達成される。

また、もう一つの表面層（B層）にはカルボン酸基が主に存在する。カルボン酸基以外に必要に応じて、スルホン酸基、リン酸基、フェノール基およびスルホン酸アミド基などの陽イオン交換基が共存していてもよいが、カルボン酸基が全体のイオン交換容量の70%以上好ましくは90%以上存在することが好ましい。B層における交換容量の合計は0.5～1.5ミリ当量/グラム（乾燥樹脂）であることが好ましい。B層の厚みは電流効率を長期間に亘って維持で

きるように1 μ 以上、また電気抵抗の必要以上の増加をさけるために100 μ 以下好ましくは50 μ 以下である。なお、B層もカルボン酸基が上記した交換容量の範囲内であれば均一に又はある勾配をもって存在してもよい。

さらに、A層およびB層の間には主にスルホン酸基よりなる中間層（C層）が存在するが、スルホン酸基以外に電気抵抗が実質的に増大しない範囲で他の陽イオン交換基が存在してもよい。C層の交換容量は機械的強度が低下する等の欠点を惹起しない範囲で、電気抵抗が低いことが好ましく一般に0.5～1.2ミリ当量/グラム（乾燥樹脂）が適当である。C層の厚みはA、B層の厚み、補強布の有無、および本発明の膜の使用条件、例えば使用時の陽極電位と陰極電位の電圧または膜が接触する電極形状等によって一既に決定できないが、一般に数 μ ～200 μ 程度が実用的範囲である。

以上、本発明の含フッ素陽イオン交換膜について具体的態様を述べたが、その他A-C-B

の三層全部又は一部にパーフルオロジビニルエーテル等に代表される架橋剤を重合時に存在させ架橋構造とすること、さらに製膜後に化学的方法、物理的方法によって後架橋することも膜性能の安定性を増大するという効果があり、必要により採用することも好ましい。勿論、テフロン布などに代表される補強布を膜に埋込むことも同様の効果が期待されることは言うまでもない。

次に、本発明膜の具体的な製法について述べる。

即ち、本発明の膜におけるA-C-B層の三層構造を有する代表的な製造方法としては、次の三つが好適に採用される。

- (1) A層、B層およびC層に相当したフィルムを熱プレス等の手段によりラミネードする方法
- (2) ラミネートで得られるA層-C層およびB層-C層の二層構造物を用いて、該C層の表面を化学的または物理的方法により、それぞれB層またはA層に相当する化学構造に変換

する方法

(3) 0 層に相当する化学構造のフィルムAの両表面を化学的または物理的方法により、A層またはB層に相当する化学構造に変換する方法
上記(1)の方法で製造する場合は、まずA、Bおよび0層に相当する含フッ素高分子化合物のフィルムがつくられる。本発明で好適に用いられる含フッ素高分子化合物としては含フッ素ビニル化合物、例えば $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($X=\text{Cl}, \text{F}$) とイオン交換基またはイオン交換基に変換可能な基を有する含フッ素モノマー、(以下、イオン交換モノマーという) 例えば

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\left(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{O})-\text{O}\right)_n-\text{Y}$ または
 $\text{CF}_2=\text{CF}-\left(\text{CF}_2\right)_n-\text{Y}$ (式中、 $n=0\sim3$; $n=1\sim4$ の整数; $Y=-\text{SO}_3\text{F}, -\text{SO}_3\text{Cl}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{SO}_3\text{R}, -\text{COF}, -\text{COOR}$ (R は炭化水素残基)、 $-\text{OR}, -\text{COOH}, \text{Z}=\text{F}, \text{CF}_3$) 等からなる共重合体が好ましい。含フッ素ビニル化合物とイオン交換モノマーはA、Bおよび0層のイオン

交換基にそれぞれ相当するイオン交換モノマー、例えばイオン交換基をスルホン酸基とする場合は $Y=-\text{SO}_3\text{F}, -\text{SO}_3\text{Cl}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{SO}_3\text{R}$ を有するもの; カルボン酸基の場合は $Y=-\text{COF}, -\text{COOR}, -\text{OR}, -\text{COOH}$ を有するもの; イオン交換基を混合する場合はスルホン酸基およびカルボン酸基に対応したイオン交換モノマーを混ざり、共重合を行う。各層に相当するイオン交換容量は予め共重合性比を測定し、その結果から重合時の含フッ素ビニルモノマーとイオン交換モノマーの仕込み組成を決めればよいし、またそれぞれの重合体の微粉末を混合下にフィルムに成形してもよい。共重合は公知の一般的な重合法を用いることができる。例えば水系での乳化重合の場合は、パーフルオロオクタン酸塩等を乳化剤に過硫酸アンモニウム塩等を開始剤として含フッ素ビニル化合物の圧力数〜十数気圧をかけ室温〜数十度の温度下で実施される。また非水系での溶液重合の場合は、有機溶媒例えば1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタ

ンまたはパーフルオロ系の溶媒例えばパーフルオロノナメルクロヘキサン、パーフルオロオクタンなどの中にイオン交換モノマーおよび開始剤としてアゾビスブチロニトリル、ジブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、好ましくはパーフルオロ系のパーオキサイド化合物例えばパーフルオロプロピオニルパーオキサイドを触媒量添加して、重合温度室温〜数十度、含フッ素ビニルモノマーの圧力数〜十数気圧で実施される。得られた共重合体は、水系の場合は分散した共重合体の沈澱を口取、水洗後、乾燥して次のフィルム化工程に回される。

一方、非水系にあっては溶媒を口通または蒸発により除去した後、水系の場合と同様にフィルム化が行われる。フィルムは通常、粉状又は塊状の共重合体を単一又は混合下に百数十度〜二百数十度に加熱、加圧し、A、Bおよび0層にほぼ対応した厚みのフィルムに成型される。成型後、必要によりイオン交換基前駆体をイオ

ン交換基とした後、交換容量を測定することができる。

さらに、本発明の膜を得るためにA、0及びB層のフィルムを重ね合わせ、必要によりラフロン線よりなる布をはさみ加圧、加熱下に融着される。またイオン交換基前駆体を有する場合は、化学反応(主に加水分解反応)によりイオン交換基として本発明の膜が製造される。

上記(2)の方法では、(1)の方法で得られた共重合体フィルムを加圧、加熱下に融着しA-0層および0-B層に相当した二層構造のフィルムとした後、さらに0層の表面層に化学反応でそれぞれB層、A層に相当したカルボン酸またはスルホン酸基または必要に応じて他のイオン交換基が導入される。例えば0層が $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{F}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Cl}$ または $-\text{SO}_3\text{R}$ を有するイオン交換モノマーからなる場合は、必要により加水分解して $-\text{SO}_3\text{M}$ ($\text{M}=\text{H}^+$ 、アルカリ金属イオン、 NH_4^+ 等)に変えた後、本発明者が既に提案した特開昭53-132069、56-90

803及び58-34805、特開昭52-24177公報に記載したスルホン酸基をカルボン酸基に交換する方法等を支障なく用いることができる。特に特開昭56-90803、58-34805および特開昭58-26349公報に記載の方法は単に気相下で紫外線を照射するだけでカルボン酸基を得ることができ、本発明の膜を製造するうえで好適な方法である。生成したカルボン酸基の交換容量はスルホン酸基とカルボン酸基の pK_a の差を利用した滴定法、A T R法および透過法の紫外スペクトルを測定し吸収ピークの強度から求めることができる。一方、カルボン酸基が生成した厚みは酸性のクリスタルバイオレット水溶液中に浸漬してカルボン酸基が存在する部分の染色を抑え、パーフルオロスルホン酸基のみを染色し、断面を光学顕微鏡で観察することによって求めることができる。後述するが、膜層から内部に向ってのイオン交換基の分布(デブスプロファイル)を測定することによっても、該分布する厚みを測定

することができる。

上記(3)の方法では、最初(1)の方法で得られたスルホン酸基($-SO_3H$)、スルホンハライド基($-SO_2Cl$ 、 $-SO_2Br$)およびスルホン酸エステル基($-SO_3R$)を有するフィルム両表面層に、即述したカルボン酸基に交換する方法が適用される。例えば両表面層のスルホン酸基をカルボン酸基に変える場合は、特開昭58-34805の方法に従い、フィルムの両側に塩素酸化物を存在させた状態で両面を紫外線を照射すれば、両表面層にカルボン酸基を有するフィルムが得られる。とくにフィルムの表面層に存在させる塩素酸化物の濃度、照射される紫外線強度及び照射時間等を変化させることにより、両表面層にそれぞれのカルボン酸基の交換容量及び存在する厚みを同じものから可成り異なるものまで非常に簡単に製造することができる。また特開昭53-132069の方法に従えば、スルホン酸基をアンモニウム型とした後、フィルムの両面をそれぞれ異なる蒸気圧の五塩化リ

ンと反応させた後に空気存在下の α -ブタノール中で加熱処理することにより、両表面層に交換容量及び存在する厚みが異なるカルボン酸基を有する本発明の膜を得ることが出来る。生成したカルボン酸基および未反応のスルホン酸基は前述した方法で求めることができる。

以上、本発明の含フッ素陽イオン交換膜について、主要な三つの製造方法について説明したが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。そのほか、例えばカルボン酸基を有するフィルムの片面の該カルボン酸基を公知の化学的方法(例えば、J Chem Soc. 1951, 584 および J Chem Soc Chem Comm. 1976, 885 記載の方法)でスルホン酸基に変えた後、その面にカルボン酸基を有する他のフィルムを加熱融着する方法、または交換された該スルホン酸基をさらに前述した方法によりカルボン酸基に交換する方法なども採用される。

上記した如く製造される本発明の含フッ素陽イオン交換膜において、特性化あるいは特定化

される交換容量、イオン交換基の存在する厚みについては既に述べた方法により測定される。そのほか層内にイオン交換基がある勾配をもって存在している場合は特にそうであるが、その表面より目の細いサンドペーパーで削りながら、A T R法で表面部の紫外スペクトルを測定し、そのデブスプロファイルからイオン交換基の勾配、交換容量及び存在する厚みを求めることも好適である。さらに、イオン交換基が存在する厚みが1 μ 以下、例えば0.1 μ 程度の非常に薄い場合には、冷凍下にマイクロームで削り、またスパッタリングを行いつつ、EDC Aを測定することにより厚い場合と同様のデブスプロファイルの測定を行うことができる。

本発明の含フッ素陽イオン交換膜は、弱酸性のイオン交換基が解離してイオン交換基として機能する弱酸性〜アルカリ性の溶液系におけるイオン交換膜として使用することができる。とりわけ、食塩または他のハロゲン化アルカリ水溶液の電解用の隔膜として好適に用いることが

できる。特に本発明の含フッ素陽イオン交換膜におけるA層を陽極側に、B層を陰極側に向けて食塩の電解を実施した場合に、本発明の効果が十分に発揮される。即ち、本発明によれば、食塩の電解において長期間に亘り安定して低い電力原単位で、しかも不純物の混入が極めて少ない苛性ソーダを得ることが出来る。さらに本発明の含フッ素陽イオン交換膜には、気泡の付着を防止するための凹凸をつける方法（例えば特開昭55-110786）、無機酸化物よりなる多孔質を膜に密着して電解する方法（例えば特開昭55-148775、148776）及び電解反応の触媒能を有する金属および金属酸化物を膜の両表面につけたいわゆるBPEとする方法なども適用することができる。

以下、実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例においては膜性能を測定するため電解テストを行った。電解テストは特に断ら

ない限り、チタン製の陽極室とニッケル製の陰極室よりなる二室式で 0.5 dm^2 の有効通電面積をもつセルを用いて行った。陽極としてチタンのラスタ材に酸化チタンと酸化ルチニウムを被覆したもの、陰極として軟鉄のラスタ材を用いた。陽極室と陰極室の間にフィルムまたは膜をA層側を陽極側に向けて陽極に密着し、陰極とは4mmの間隙で組込んだ。陽極室にCa濃度が0.1ppm以下の4規定の食塩水を供給し、3.5規定で排出した。一方、陰極室に苛性ソーダの濃度が11Mとなるように給水を供給した。電流密度 30 A/dm^2 、極室温度 85°C に調節した。

実施例1.

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ との共重合体よりなり、その厚さが 150μ 、スルホンフルオリド基を加水分解した時の交換容量が 0.86 ミリ当量/グラム（乾燥樹脂）であるフィルムを用いて本発明の膜を製造した。即ち、フィルムを常法に従い加水分解後、 $1\text{ M}-\text{HCl}$ 中に浸漬して H^+ 型とした。次いで、上部と下部に2つのノズルを有し、その中心部に殺菌ランプを装着した円筒形のステンレス製の反応器を用い、その内壁にそって紫外線が均一に照射できるようにステンレス製の支持体に H^+ 型のフィルムを固定しセットした。反応器をオイルバスに浸漬して 160°C まで昇温した。昇温後、ノズルを介して真空ポンプで1時間フィルムの減圧乾燥を行った。

その後、反応器中にノズルを介してポンプよりそれぞれ一酸化窒素 10 cmHg 、二酸化窒素 0.5 cmHg 、さらに大気圧になるまで窒素を導入した。導入後、直ぐ殺菌ランプを点灯し、紫

外線を照射した。1時間照射後、殺菌ランプを消し、ノズルより窒素を導入し、もう一つのノズルより排出して反応室内を洗浄した。フィルムを固定した支持体を取り出し、フィルムを裏返しに再度固定して照射しなかった面を照射できるようにした。支持体を再び反応器中にセットした。反応器内を真空ポンプで脱気後、前回と同じ組成の一酸化窒素、二酸化窒素及び窒素を導入した。 160°C の温度下で1時間殺菌ランプを点灯し、紫外線を照射した。前回と同様に反応器内を窒素で洗浄した。支持体を取り出し、支持体からフィルムをはずした。フィルムはその後、 150 g の苛性ソーダ 200 ml のジメチルスルホキシド及び 650 ml の水よりなる混合液中に 90°C で15時間浸漬して、 Na^+ 型とした（膜A）。他方、比較のために前述した方法で、フィルムの片面のみを1時間紫外線を照射したフィルム（膜B）及び両面を1時間ずつ照射したフィルム（膜C）を製造し、 Na^+ 型とした。

上記した膜A、膜B、膜C及び紫外線照射をしていないフィルムを用いて、染色テスト、赤外線吸収スペクトルの測定および食塩水溶液の電解テストを行った。染色テストは次の方法を用いた。クリスタルバイオレット100mgを含み、0.5規定の塩酸を含むメタノール-水の混合溶液（容量比3：7）100cc中にフィルムの一部を室温下に15時間浸漬した。その後、水に浸漬して洗浄した。フィルムの断面の切片をつくり光学顕微鏡で観察したところ、紫外線を照射しなかったフィルムは濃緑色に染色されていた。膜Bは紫外線を照射した側に表面から膜内部へ向って15μmが全く染色されず、他の部分は濃緑色に染色されていた。他方、膜Aは膜Bと同様に紫外線を1時間照射した面が15μm位全く染色されておらず、他の部分は濃緑色に染色されていた。然しながら、1分間照射した側も染色されており、染色テストではカルボン酸基が存在する厚みを測定することができなかった。一方、膜Cも両表面より約15μmずつ

が全く染色されていなかった。

さらにATR法で赤外線スペクトルを測定したところ、紫外線を照射しなかったフィルムは両面共1045 cm^{-1} にパーフルオロスルホン酸基に帰属される吸収ピークが同強度に認められた。膜Bでは紫外線を照射した面は1680 cm^{-1} にパーフルオロカルボン酸基（ COOH 基）に帰属される吸収ピークが強く認められたが、パーフルオロスルホン酸基は殆ど認められなかった。一方照射しなかった面は1680 cm^{-1} に吸収ピークはなく、1045 cm^{-1} の吸収ピークが殆ど元の強度で認められた。膜Aでは1時間紫外線を照射した面は膜Bと殆ど同じであったが、1分間照射した面では1680 cm^{-1} の吸収ピークは1時間紫外線を照射した面と比較すると高さの比で約1/5、1045 cm^{-1} の吸収ピークの紫外線を照射しなかった面のそれと比較すると若干吸収ピークの高さが減少していた。一方膜Cは両表面共膜A、膜Bの1時間照射した面と殆ど同程度の強度でパーフルオロカルボン酸基の吸

収が認められた。膜Aの両表面層のイオン交換容量を測定するため、両表面を削りながらATR法で赤外線スペクトルを測定し、パーフルオロカルボン酸基及びパーフルオロカルボン酸基の分布（デブスプロファイル）を求めた。その結果、1時間照射した面はパーフルオロカルボン酸基が15μm位の厚みで分布し、その厚みの中の平均のパーフルオロカルボン酸基の交換容量は0.81ミリ当量/g（乾燥樹脂）であり、パーフルオロスルホン酸基の交換容量は殆んど検出することができなかった。膜B、膜Cの1時間照射した面についてもほぼ同じ値が得られた。一方膜Aの1分間照射した面はパーフルオロカルボン酸基の分布する厚みは約1μmであり、その中での平均交換容量はパーフルオロカルボン酸基およびパーフルオロスルホン酸基でそれぞれ0.15、0.70ミリ当量/g（乾燥樹脂）であった。

さらに膜A、膜B、膜Cおよび原料のフィルムを用いて電解テストを行ったところ、表-1

の結果が得られた。なお、本テストでは膜A膜B及び膜Cはいずれもパーフルオロカルボン酸基の層側を陰極に向け、陽極液として4規定の食塩水に硫酸ナトリウムを20g/l溶解したものを用いた。

第 1 表

	セル電圧 (V)		電流効率 (%)		苛性ソーダ中食塩濃度 (ppm/50%)	
	初 期	6ヶ月後	初 期	6ヶ月後	初 期	6ヶ月後
膜 A	3.25	3.26	9.6	9.5	2.0	2.0
膜 B	3.24	3.23	9.5	8.9	4.0	6.0
膜 C	3.56	3.58	9.5	9.5	2.0	2.0
フィルム	3.13	-	5.2	-	30.0	-

この結果、本発明の膜は本発明の処理を行っていない膜Bおよび両表面をパーフルオロカルボン酸基だけよりなる膜Cよりも低電力単単位でかつ長期間に亘り運転を継続できることが判った。

実施例 2

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2-\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCH}_3$ 共重合体からなり、エステル基を加水分解した時に得られるパーフルオロカルボン酸基の交換容量が1.0ミリ当量/g(乾燥樹脂)である40μのフィルムと実施例1と同じ共重合体からなる80μのフィルムとに、テフロン繊維よりなる布(厚み40μ、開孔率60%)を二枚のフィルムの間にはさみ、熱プレスして一枚の膜とした。その後、10%の苛性ソーダを含むメタノール-水混合溶液(容量比1:1)中に40℃で20時間浸漬して、エステル基およびスルホン基フルオリド基をそれぞれパーフルオロカルボン酸基(Na^+ 塩)、パーフルオロスルホン酸基(Na^+ 塩)とした。

次に、本発明の処理を行うためにパーフルオロスルホン酸基が存在する面のみを反応できるようにステンレス製の箱状の反応器に組込んだ。反応器を平型のヒーターで加熱し、120℃まで昇温した。反応器内を1時間減圧乾燥し

た。その後、反応器内に酸素40cc/g、五塩化リン蒸気10cc/gを導入し10分間反応を続けた。その後、反応器内に酸素を導入し、洗浄した。

上記の膜を取出し、その一部をA.T.R.法で赤外スペクトルを測定したところ、パーフルオロカルボン酸基の面は1650 cm^{-1} 付近の水の吸収ピークが減少した以外は反応前と全く変わらなかった。他方、パーフルオロスルホン酸基が存在した面は新しい1420 cm^{-1} にスルホン基クロライド基に相当するピークが弱く認められた。さらに、スルホン基クロライド基をパーフルオロカルボン酸基に変えたため、特公昭57-58374の方法に従って反応を行った。即ち、五塩化リンと反応させた膜を冷却器を備えたフラスコ内に入れ、n-ブタノールを膜が浸るまで加えた。フラスコをオイルバス中に掛けフラスコ底部に空気を500 cc/min の流速で導入しつつ、温度を105℃まで昇温した。昇温後、5時間反応、同温度で空気の導入を続けた。そ

の後、膜を取り出し、一部を切り取り乾燥して赤外スペクトルのサンプルとした。残りは未反応のスルホン基クロライド基を加水分解するため前述したNaOH-メタノール-水の混合液に浸漬した。

赤外スペクトルを測定した結果、五塩化リンと反応させた面には1420 cm^{-1} のスルホン基クロライド基は殆ど消失し強く弱く認められたが、新しく1780 cm^{-1} にパーフルオロカルボン酸基又はそのエステル基に対応する吸収ピークが弱く認められた。実施例1の方法に従い五塩化リンと反応させた面の交換容量およびデブスプロファイルを測定したところ、パーフルオロカルボン酸基は表面より2μの厚みで存在しその交換容量は0.40ミリ当量/g(乾燥樹脂)であった。一方、パーフルオロスルホン酸基は0.41ミリ当量/g(乾燥樹脂)であった。

得られた膜を電解テストを行ったところ、第2表の結果が得られた。比較のため、熱プレス後、NaOH-メタノール-水の混合溶液につけ

てNa₂S₂O₈型とした膜についても同じテストを行った。なお、いずれも40μパーフルオロカルボン酸基を有する面を陰極側に向けて電解した。また陰極室の苛性ソーダ濃度を9規定とした。

第 2 表

	セル電圧(V)	流動効率(%)	苛性ソーダ中食塩(ppm/50%NaOH)
本発明の膜	3.26	9.4	3.0
比較の膜	3.25	9.2	7.0

この結果、本発明の膜は苛性ソーダ中の食塩濃度が低くなることが判った。その後、陽極液に15g/lの硫酸ナトリウムを添加して、半年間の電解テストを継続したところ、比較の膜は電流効率が90%に低下したが、本発明の膜は初期の性能を維持していた。

実施例 3

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の共重合体で交換容量が 1.2 ミリ当量/g (乾燥樹脂) である微粉末および 25 μ のフィルムと、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の共重合体よりなりその交換容量が 0.80 ミリ当量/g (乾燥樹脂) である微粉末および 50 μ のフィルムから本発明の膜を製造した。即ち、エステル基を有する微粉末およびスルホンフルオライド基を有する微粉末をそれぞれ重量比で 1:1 の割合で混ぜ、その後加熱融着して厚さ 5 μ のフィルムとした。このフィルムの全交換容量(パーフルオロスルホン酸基とパーフルオロカルボン酸基の合計)は計算から 1.0 ミリ当量/g (乾燥樹脂) である。

次いで、上記した 25 μ のエステル基を有するフィルム、50 μ のスルホンフルオライド基を有するフィルム及びエステル基とスルホンフルオライド基を混合した 5 μ のフィルムの

順で重ね、加熱融着して一枚の膜とした。実施例 1 で用いた苛性ソーダ-ジメチルスルホキシド-水の混合液中に得られた膜を 90℃、20 時間浸漬して、エステル基及びスルホンフルオライド基を加水分解した後、電解テストに供した。比較のため、25 μ のエステル基を有するフィルムと 50 μ スルホンフルオライド基を有するフィルムの 2 枚を加熱融着した膜についても加水分解後、同じ電解テストを行った。電解テストは陰極室の苛性ソーダ濃度を 1.0 規定とし、陽極液中に硫酸ナトリウムを 2.0 g/l 添加した以外は、所定の方法及び条件を用いた。

その結果、本発明の膜はセル電圧 3.28 V、電流効率 9.6%、苛性ソーダ中の食塩濃度 2.0 ppm であった。半年間の電解テストを継続したところ、電流効率が 9.5% となった以外は全く同じ性能を維持できた。一方、比較の膜は当初セル電圧が 3.24 V、電流効率 9.5%、苛性ソーダ中の食塩濃度 4.0 ppm であったが、半年後の電流効率が 9.1% に低下した。

実施例 4

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の共重合体よりなり、交換容量が 0.70 ミリ当量/g (乾燥樹脂) である 150 μ のフィルムに、ポリテトラフルオロエチレンの補強布を織込んだ膜を用いた。膜を H^+ 型とした後五塩化リンと反応させるため実施例 3 で用いた箱型の反応器に膜を組み込み、実施例 3 と同様の方法で五塩化リンの蒸気と反応させた。膜の製造にそれぞれ五塩化リン蒸気 2.5 cmHg、五塩化リン蒸気 1.0 cmHg の密度 1.5 cmHg の混合物を 150℃ で導入し、150℃ で 30 分反応させ、膜の両面にスルホンフルオライド基を有する膜を製造した。反応後、膜の両面の赤外スペクトルを ATR 法で測定したところ、五塩化リン蒸気 2.5 cmHg で反応させた面は 1420 cm^{-1} のスルホンフルオライド基が強く認められ 1064 cm^{-1} のパーフルオロスルホン酸基は殆ど消失していた。他方、もう一方の面はスルホンフルオライド基が、反対側の面のそ

れと比較すると 1/3 程度、パーフルオロスルホン酸基が反応前の 3/5 程度であった。スルホンフルオライド基をパーフルオロカルボン酸基に変えるために、特開昭 52-24177 の方法に従った。即ち、スルホンフルオライド基を有する膜を市販の D-化水素酸に 80℃ で 20 時間浸漬した。その後、水洗乾燥後、ATR 法で赤外スペクトルを測定した。いずれの面もスルホンフルオライド基は殆ど認められず、代りパーフルオロカルボン酸基に特徴される吸収帯が認められた。ミクロ ATR 法でイオン交換基の分布を調べたところ、五塩化リンの蒸気 1.0 cmHg で反応した面では膜面より 2 μ 程度にパーフルオロカルボン酸基が存在し、その交換容量は、0.15 ミリ当量/g (乾燥樹脂) であり、パーフルオロスルホン酸基は 0.48 ミリ当量/g (乾燥樹脂) であった。一方、反対側の面は膜面より約 5 μ が殆どパーフルオロカルボン酸基だけよりなり、その交換容量は 0.60 ミリ当量/g (乾燥樹脂) であった。さらに、内

側に向って20μの厚みでパーフルオロカルボン酸基が勾配をもって分布していた。

電解テストに供するため、前述した苛性ソーダ-ノタノール-水中に室温下で10時間、さらに5%の次亜塩素酸を含む水溶液に50℃で20時間浸漬した。また比較のため、膜の片面のみを150℃で30分間蒸気圧25mmHgの五塩化リンと反応させた膜についても同様の処理を行った。所定の方法、条件で電解テストを行った結果を第3表に示す。

第 3 表

	セル電圧(V)	電流効率(%)	苛性ソーダ中食塩 (ppm/50%NaOH)
本発明の膜	3.34	94	30
比較の膜	3.32	93	50

時間減圧乾燥を行った。その後、真空ポンプを取はずし、ノズルを介してそれぞれの反応器内に一酸化窒素、空気および窒素を容量比でそれぞれ2:1:12、5:1:8の混合物をフィルム両側のそれぞれ大気圧になるまで導入した。導入後、2枚の石英板を通して紫外線が照射できるように反応器の両側に殺菌ランプ(0.1-15)を2本ずつ設置した。ランプを点灯し、一酸化窒素の含量が多い側を30秒間、及びもう一方の側を30分間照射した。反応室内を窒素で洗浄した後フィルムを取出して、苛性ソーダ-ノタノール-水の混合液中に室温下で20時間浸漬してH⁺型とした。

上記で得た膜を用いて、30秒間照射した面を陽極側に向けて実施例1と同様に電解テストを行ったところ、セル電圧が5.25V、電流効率が95%、苛性ソーダ中の食塩が10ppmであった。硫酸ナトリウムを15g/l陽極液に添加して2ヶ月電解テストを継続しても膜性能に変化はなかった。

さらに半年間、硫酸ナトリウム15g/lの濃度を有する食塩水を用いて電解を継続した。その後、それぞれの膜をセルより取出し、膜の断面の陰極側の部分を顕微鏡で観察したところ、比較の膜には陰極側の炭素部に沢山のボイドが認められたが、本発明の膜にはボイドは認められなかった。

実施例5

テトラフルオロエチレンとOPF₂=OPF₂O(OPF₂)₂とBO₂Fとの共重合体からなる厚み50μ、加水分解した時の交換容量が0.90ミリ当量/g(乾燥樹脂)を有するフィルムを用いて本発明の処理を行った。フィルムを加水分解後、希塩酸に浸漬してH⁺型とした後、水洗して乾燥した。このH⁺型のフィルムの両面に光を照射できるように、その背面に石英板を有したステンレス製の一对の型枠の間にはさんだ。型枠を恒温加熱器の中に入れ160℃まで昇温した。その後、反応室内(フィルムの両側)を真空ポンプで1

一方、マイクロームで削りながら880Åを測定しデブスプロファイルを測定したところ、30秒間照射した面は約0.2μの厚みでパーフルオロカルボン酸基が存在し、その交換容量は0.20ミリ当量/グラム(乾燥樹脂)であり、パーフルオロスルホン酸基の交換容量は0.65ミリ当量/グラム(乾燥樹脂)であった。

一方、30分間照射した面は約8μの厚みでパーフルオロカルボン酸基が存在し、その交換容量は0.81ミリ当量/グラム(乾燥樹脂)であり、パーフルオロスルホン酸基は認められなかった。

特許出願人

徳山資源株式会社

昭 62. 9. 1 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和62年5月25日

昭和58年特許願第 238846 号(特開 昭
60-133031 号, 昭和60年7月16日
発行 公開特許公報 60-1331 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の提示

特願昭58-238846号

2. 発明の名称

陽イオン交換膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 尾 上 康 治

連絡先 東京都港区西新橋1-4-5

徳山曹達株式会社 東京本部

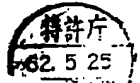
特許情報部 電話 03-597-5111

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



ロン®」に訂正する。

以上

7. 補正の内容

- (1) 明細書第28頁下から8行目の「空えため
に」を「変えるために」に訂正する。
- (2) 同第30頁第2段の「流動効率」を「電流
効率」に訂正する。
- (3) 同第2頁下から5行目の「本発明は」の後
に「少なくとも」を挿入する。
- (4) 同第5頁6行目の「これ等の」を「これ等
が」に訂正する。
- (5) 同第11頁5行目、同第13頁下から3行
目及び同第14頁3行目の「A, Bおよび」
を「A層, B層および」にそれぞれ訂正する。
- (6) 同第14頁4行目の「アフロン」を「アフ
ロン®」に訂正する。
- (7) 同第17頁下から1行目~同第18頁1行
目の「特性化あるいは特定化される」を「必
要な」に訂正する。
- (8) 同第22頁3行目の「洗浄」を「置換」に
訂正する。
- (9) 同第27頁8行目の「アフロン」を「アフ